

A copy of the Office Action

발송번호: 9-5-2006-043345214
발송일자: 2006.07.27
제출기일: 2006.09.27

수신 서울 서초구 양재동 275-7 트러스트타워 19
층 (제일광장특허법률사무소)
김창세

137-130

특 허 청 의견제출통지서

출 원 인 명 칭 동경 엘렉트론 주식회사 (출원인코드: 519980959592)
주 소 일본국 도쿄도 미나토구 아카사카 5초메 3반 6고
대 리 인 명 칭 김창세
주 소 서울 서초구 양재동 275-7
트러스트타워 19층 (제일광장특허법률사무소)
출 원 번 호 10-2000-0074163
발 명 의 명 칭 처리 장치



이 출원에 대한 심사결과 아래와 같은 거절이유가 있어 특허법 제63조의 규정에 의하여 이를 통지하오니 의견이 있거나 보정이 필요할 경우에는 상기 제출기일까지 의견서[특허법 시행규칙 별지 제25호의2서식] 또는/및 보정서[특허법시행규칙 별지 제5호서식]를 제출하여 주시기 바랍니다. (상기 제출기일에 대하여 매회 1월 단위로 연장을 신청할 수 있으며, 이 신청에 대하여 별도의 기간연장승인통지는 하지 않습니다.)

[이유]

1. 이 출원은 특허청구범위 제21항의 기재가 아래에 지적한 바와 같이 불비하여 특허법 제42조제4항제2호의 규정에 의한 요건을 충족하지 못하므로 특허를 받을 수 없습니다.

[아 래]

본원의 특허청구범위 제21항은 "상기 Al_2O_3 와 Y_2O_3 "라는 인용형식의 기재를 포함하고 있으나 제21항이 인용하고 있는 제8항에는 Al_2O_3 와 Y_2O_3 가 기재되어 있지 않으므로, 상기 제21항은 명확하게 기재되었다고 할 수 없습니다.

2. 이 출원의 아래에 지적한 특허청구범위에 기재된 발명은 그 출원전에 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 아래에 지적한 것에 의하여 용이하게 발명할 수 있는 것이므로 특허법 제29조제2항의 규정에 의하여 특허를 받을 수 없습니다.

[아 래]

가. 본원의 특허청구범위 제1항은 챔버, 피처리 기판에 처리를 실시하는 처리 기구를 구비하며, 상기 챔버 내부 벽면상에 주기율표 3a족 원소 화합물을 포함하는 막이 용사

에 의해 형성되는 처리 장치에 관한 것입니다.

한편 챔버 내벽면에 내식성 용사코팅을 행하는 기술은 동 기술분야에서는 공지된 기술로서 예를들어 한국공개특허공보 특1998-63542호(1998.10.07.자 공개, 이하 "인용발명1"이라 한다)에도 개시되어 있습니다 (요약 참조).

상기 인용발명1에는 주기율표 3a족 원소 화합물을 포함하는 막은 기재되어 있지 않으나, 미국특허 제5,902,763호(1999.05.11.자 공고, 이하 "인용발명2"라 한다)의 2열 39행 내지 3열 10행, 5열 36행 내지 40행에는 주기율표 3a족 원소 화합물을 포함하는 막을 부재 표면에 코팅하는 기술이 기재되어 있습니다.

동 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자(이하 "당업자"라 한다)라면 상기 인용발명2에 기재된 코팅막을 인용발명1의 내식성 코팅에 적용하는 것이 기술적으로 곤란하다고 할 수 없으며 그로 인해 발생하는 효과 또한 충분히 예측 가능한 것이므로, 본원의 특허청구범위 제1항은 당업자가 인용발명1과 인용발명2의 결합에 의하여 용이하게 발명할 수 있습니다.

나. 본원의 특허청구범위 제2항 내지 제7항은 제1항의 종속항으로서 상기 막의 종류 및 중량비, 막이 형성되는 표면, 처리 기구의 종류 및 처리 방법을 한정하여 청구하고 있으나, 상기 한정하여 청구하고 있는 막의 종류인 Al_2O_3 및 Y_2O_3 막으로 이루어지는 막은 상기 인용발명2에도 기재되어 있고, 두 화합물의 중량비는 당업자가 용이하게 조절할 수 있는 것이며, 그 외의 한정 사항들은 비본질적인 부분으로서 당업자의 통상의 창작능력 범위에 해당하는 것입니다.

따라서 본원의 특허청구범위 제2항 내지 제7항은 당업자가 인용발명1과 인용발명2의 결합에 의하여 용이하게 발명할 수 있습니다.

다. 본원의 특허청구범위 제8항은 하부 챔버, 상부 챔버, 안테나 수단, 고주파 인가 수단, 가스 공급 수단, 배기 수단을 구비하는 처리 장치로서, 또한 상기 상부 챔버 내부 벽면상에 처리시에 발생하는 부식을 방지하기 위한 주기율표 3a족 원소 화합물을 포함하는 막이 형성되는 처리 장치에 관한 것입니다.

상기 본원발명의 구성요소 중 하부 챔버, 상부 챔버, 안테나 수단, 고주파 인가 수단, 가스 공급 수단, 배기 수단은 마이크로파를 이용한 플라즈마 처리 장치의 일반적인 구성을 기재한 것에 불과하므로 당업계에서는 공지되어 있는 것입니다.

따라서 본원발명의 특허청구범위 제8항은 상기 제1항의 처리장치를 공지된 마이크로파 플라즈마 처리장치로 한정하는 것에 지나지 않으므로, 당업자가 상기 인용발명1과 인용발명2의 결합에 의하여 용이하게 발명할 수 있습니다.

라. 본원의 특허청구범위 제12항 내지 제23항은 제8항의 종속항으로서 코팅 막의 종류 및 중량비, 챔버의 기재, 막의 두께, 챔버 냉각원, 전원, 챔버 형태, 처리 장치의 종류 등을 한정하거나 부가하여 청구하고 있으나, 상기 제2항 내지 제7항의 거절이유에서 지적인 바와 같이 상기 한정하거나 부가하고 있는 구성들은 인용발명1 또는 인용발명2에 기재되어 있거나 당업자의 통상의 창작능력 범위에 해당하는 것입니다. 따라서 본원의 특허청구범위 제12항 내지 제23항은 당업자가 인용발명1과 인용발명2의 결합에 의하여 용이하게 발명할 수 있습니다.

[첨 부]

첨부1 한국공개특허공보 특1998-63542호 사본 1부.

첨부2 미국특허 제5,902,763호 사본 1부. 끝.

특허청

2006.07.27
전기전자심사본부
반도체심사팀

심사관

이윤직



<< 안내 >>

명세서 또는 도면 등의 보정서를 전자문서로 제출할 경우 매건 3,000원, 서면으로 제출할 경우 매건 13,000원의 보정료를 납부하여야 합니다.

보정료는 접수번호를 부여받아 이를 납부자번호로 "특허법·실용신안법·디자인보호법 및 상표법에 의한 특허료·등록료와 수수료의 징수규칙" 별지 제1호서식에 기재하여, 접수번호를 부여받은 날의 다음 날까지 납부하여야 합니다. 다만, 납부일이 공휴일(토요일·휴무일을 포함한다)에 해당하는 경우에는 그날 이후의 첫 번째 근무일까지 납부하여야 합니다.

보정료는 국고수납은행(대부분의 시중은행)에 납부하거나, 인터넷지로(www.giro.or.kr)로 납부할 수 있습니다. 다만, 보정서를 우편으로 제출하는 경우에는 보정료에 상응하는 통상환을 동봉하여 제출하시면 특허청에서 납부해드립니다.

기타 문의사항이 있으시면 ☎042)481-5731로 문의하시기 바랍니다. 또한 서식 또는 절차에 대하여는 특허고객 클렌터(☎1544-8080)로 문의하시기 바랍니다.

Mailed Date: July 27, 2006
Filing Due Date: September 27, 2006

NOTIFICATION FOR FILING OPINION

Applicant:

Name: TOKYO ELECTRON LIMITED

Address: 3-6 Akasaka 5-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

Application No.: 2000-0074163

Title of Invention: PROCESSOR EQUIPPED WITH CHAMBER HAVING HIGH CORROSION RESISTANT FILM FORMED THEREIN

As the result of examination of the present application, the following reasons for rejection have been found and notified herein on the basis of the provision of Section 63 of the Patent Law. Any opinion about the rejection [Form 25-2 attached to the Regulations under the Patent Law], and/or any amendment [Form 5 attached to the Regulations under the Patent Law] must be filed by September 27, 2006. (The above date is extensible by one month for each request. No notification of allowance of extension of time will be issued.)

[Reasons]

1. The application as claimed in claim 21 fails to satisfy the requirements under Section 42 (4) (ii) of the Patent Law, on the grounds that the recitation of the claims is defective in the following respect(s).

[Remark]

The phrase "the Al_2O_3 and Y_2O_3 " in the dependent form, used in claim 21 of the present application, has no antecedent basis in claim 8 on which claim 21 is dependent. Thus, the recitation of claim 21 cannot be said to be definite.

2. The invention as claimed in the claims is unpatentable under Section 29 (2) of the Patent Law, as being such that the invention could easily have been made by a person with ordinary skill in the art to which the invention pertains, on the basis of the invention(s) pointed out below.

[Remarks]

1. Claim 1 relates to a processor comprising a chamber and a processing mechanism which subjects a substrate to be processed to some processing, wherein a film containing a III a group element compound in the periodic table on an inner wall surface of the chamber is formed by thermal spray.

On the other hand, the technique of performing corrosion resistant thermal spray coating on the inner wall surface of the chamber is known in the art, and is also disclosed, for example, in Korean Pat. Appln. KOKAI Publication No. 1998-63542 (laid-open on October 7, 1998; hereinafter referred to as "Reference (Cited Invention) 1") (see the Abstract).

While Reference 1 does not refer to a film containing a III a group element compound in the periodic table, USP 5,902,763 (published on May 11, 1999; hereinafter referred to as "Reference (Cited Invention) 2") (column 2, line 39 to column 3, line 10; and column 5, lines 36 to 40) discloses the technique of coating a member surface with a film containing a III a element compound in the periodic table.

Since it would not be particularly difficult for persons with ordinary skill in the art (hereinafter referred to as "those skilled in the art") to apply the coating film disclosed in Reference 2 to the corrosion resistant coating disclosed in Reference 1, and the advantages obtained thereby would be duly predictable to those skilled in the art. Thus, the present invention as claimed in claim 1 can be easily made by those skilled in the art based on Cited Inventions 1 and 2 in combination.

2. Claims 2 to 7 of the present application are dependent on claim 1, including the limitations on the type and weight ratio of the film, the surface on which the film is to be formed, the type of the processing mechanism, and the processing method. However, the film comprising Al_2O_3 and Y_2O_3 films of the types limited in the claims, is also disclosed in Reference 2, and the weight ratio between the two compounds can be easily adjusted by those skilled in the art. Further, any other limitations are within ordinary skill in the art as non-essential elements.

Accordingly, the present invention as claimed in claims 2 to 7 can be easily made by those skilled in the art by Cited Inventions 1 and 2 in combination.

3. Claim 8 claims a processor having a lower chamber, an upper chamber, antenna means, high frequency applying means, gas supplying means and exhausting means, wherein a film containing a III a element compound in the periodic table is formed in order to prevent corrosion occurring at the time of processing on the inner wall surface of the upper chamber.

This claim merely sets forth that the lower chamber, upper chamber,

antenna means, high frequency applying means, gas supplying means and exhausting means, among the components of the present invention, have common configurations of a plasma processor utilizing microwave, and thus are known in the art.

Accordingly, the invention claimed in claim 8 limits the processor as claimed in claim 1 to a known microwave plasma processor, and thus can be easily made by those skilled in the art based on Cited Inventions 1 and 2 in combination.

4. Claims 12 to 23 of the present application are dependent on claim 8, including the limitations or additional features on the type and weight ratio of the coating film, the substrate of the chamber, the film thickness, the chamber cooling source, the power source, the chamber form, the type of the processor and the like. However, the limitations or additional features included in claims 2 to 7, as pointed out in the Notification, are disclosed in Reference 1 or 2, or are well within ordinary skill in the art.

Accordingly, claims 12 to 23 of the present application can be easily made by those skilled in the art by Cited Inventions 1 and 2 in combination.

[Attached]

- | | |
|--|--------|
| 1. Korean Pat. Appln. KOKAI Publication No. 1998-63542 | 1 copy |
| 2. USP 5,902,763 | 1 copy |

引用例 1 の写し

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

51) Int. Cl.	(11) 공개번호	특1998-063542
23C 28/00	(43) 공개일자	1998년10월07일
21) 출원번호	특1997-054579	
22) 출원일자	1997년10월24일	
30) 우선권주장	8/770,092 1996년12월19일 미국(US)	
1) 출원인	어플라이드머티어리얼스,인코포레이티드, 조셉제이.스위니 미국 미국 95054 캘리포니아 산타 클라라 바우어스 애브뉴 3050	
2) 발명자	신,홍 미국 미국 91791 캘리포니아 웨스트 코비나 아브라조 래인 2125 한,니안시 미국 미국 94086 캘리포니아 써니베일 #1213 아노 누에보 애브뉴 395 맥,스티브.에스.와이. 미국 미국 94566 캘리포니아 플레산톤 몬테비노 드라이브 878 인,제럴드,제야오 미국 미국 95014 캘리포니아 쿠퍼티노 빌리치 래이스 10132	
4) 대리인	남상선	
7) 심사청구	없음	
34) 출원명	플라즈마 반응기 내의 탄화붕소 요소 및 코팅부	

요약

플라즈마 에칭 반응기는 탄화붕소, 바람직하게는 B₄C로 구성된 플라즈마와 대면하는 내면을 갖는다. 탄화붕소는 벌크 소결체 또는 챔버 요소에 코팅된 탄화붕소층으로 구성될 수도 있다. 탄화붕소 코팅은 플라즈마 분사와 같은 열분사, 화학적 증착, 또는 표면전환반응과 같은 다른 형성기술에 의해 이루어질 수도 있다. 탄화붕소는 BCl₃와 같은 고밀도 플라즈마 에칭제에 대해 높은 저항성을 가진다. 플라즈마 분사 코팅은 단지 양극화된 알루미늄벽 일부분에만 유리하게 적용된다. 탄화붕소는 양극화된 부분이 제거된 알루미늄 노출부 위로 분사될 수도 있다. 양극화된 부분과 탄화붕소 사이의 전이체에서 알루미늄 기판의 밴드는 양극화되기 전에 조도처리되어, 탄화붕소는 양극화된 거친 표면부에 대응하여 부착될 수 있다. 선택적으로, 코팅될 양극화된 알루미늄 벽의 전영역은 조도처리되고, 탄화붕소는 양극화된 부분 위로 분사된다.

표도

1

세서

면의 간단한 설명

- 1은 본 발명에 적용되는 플라즈마 반응기의 개략적인 단면도.
- 2는 상기도 1의 플라즈마 반응기의 일부의 사시도로서, 도 1의 1-1선을 취한 단면도.
- 3은 침식 시험용 플라즈마 반응기내의 쿠폰의 위치를 나타내는 개략도.
- 4는 플라즈마 반응기에 사용하기 위해 형성된 탄화붕소 부재의 사시도.
- 5는 열분사된 코팅물로 부분적으로 덮혀진 한 부재의 단면도.
- 6은 노출된 알루미늄상에 열분사된 탄화붕소의 현미경 사진.
- 7 및 도 8은 양극화된 알루미늄상에 열적으로 분사된 탄화붕소의 2배율 현미경 사진.
- 9는 알루미늄상에 증착된 탄화붕소 CVD 의 현미경 사진.

도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 *

- 1 : 반응기의 상부 격벽실 12 : 세라믹 돔
13 : 상부 하우징 16 : 축받이 벽
18 : 환형 셸프 20 : 하부 하우징

2 : 벨로즈	24 : 스템
3 : 반응기의 하부 격벽실	28 : 수직 작동기
3 : 웨이퍼	32 : 로드록 슬릿(loadlock slit)
3 : 터보 포트	40 : 펌핑 스택(pumping stack)
2 : 진공 펌핑 시스템	44 : 포핏 밸브(poppet valve)
6, 52 : 가스 오리피스	50 : 스페이서 링
3 : O-링 그루브	

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

발명은 플라스마 반응기 및 그의 작동에 관한 것이다. 특히, 에칭 반응기내에서 플라스마와 접하게 되는 챔버 일부의 조성물에 관한 것으로, 특히 탄화붕소에 관한 것이다.

식 플라스마 에칭은 부분적으로 개발된 반도체 집적 회로를 갖는 실리콘 웨이퍼 상에 피처(feature)를 에칭하는데 바람직한 공정이다. 전형적으로, 하나 이상의 평면층은 미리 형성된 기판상에 증착되고, 감광막 마스크 또는 하드 마스크는 평면층상에 증착되고, 상기 평면층의 개구 노두부를 형성하기 위해 패턴을 행한다. 이때, 에칭 반응기 내로 주입되는 에칭가스는 플라스마 상태로 여기되고, 마스크에 의해 노출된 평면층에 작용하여 노출부분을 제거한다. 플라스마 에칭 공정은 낮은 불순물을 함유하며, 매우 작은 피처를 한정하는데 매우 효과적인 것으로 판명되었다.

플라스마 에칭은 일반적으로 실리콘 에칭, 산화물 에칭, 및 금속 에칭으로 분류된다. 이러한 에칭들은 각각 화학적 특성에 맞게 사용되며, 각각 제정을 가진다. 그렇지만, 많은 공통적인 문제점을 가지고 있으며, 서로 다른 에칭들에서 사용되는 에칭 챔버들이 서로 유사해지는 경향이 있다. 이러한 설계의 공통성은 제조비를 절감시킬 수 있는 잇점이 있다.

금속 에칭은 보편적으로 내층 유전체 상에 증착된 알루미늄 또는 알루미늄합금층에서 내선(콘택 또는 바이어스를 동반함)을 형성하는데 사용된다. 일반적인 평면 알루미늄층이 내층 유전체상에 증착되어 콘택 또는 비어홀내로 증착되면, 포토마스크는 알루미늄층 상에 증착되어 형성된다. 이때, 에칭 가스가 플라스마 에칭 챔버내로 주입되고, 플라스마 상태로 여기된다. 염소계 화학물이 알루미늄을 에칭하는데 효과적이라는 사실은 오래전에 공지되어 왔다. 이는 예컨대, 시아오빙(Xiaobing) 등에 의해 출원된 미국특허 출원 제 5,387,556호에 개시되어 있다. 염산(HCl)가스는 전형적인 염소계 에칭제이다. 그러나, 염산은 더 이상 최적의 알루미늄 에칭제로 간주되지 않는다.

알루미늄은 에칭될 금속성 알루미늄상에 잔유물을 형성하는 물질 및 산화알루미늄(Al_2O_3)층을 급속히 형성한다. 알루미늄은 매우 안정한 재료이며, 심지어 염산에 의한 환원성 파괴에 저항성을 가진다. 이러한 이유들 때문에, HCl 또는 Cl_2 와 반응하는 BCl_3 의 플라스마 에칭은 종종 알루미늄과 그의 합금을 에칭하기 위해 사용된다. 왕(Wang)등에 의해 출원된 미국특허 출원 제5,219,485호에는 규소화합물 에칭으로부터의 잔유물을 제거하기 위해 규소화합물을 에칭하는 것과 유사한 화학물을 사용하는 것이 개시되어 있다.

그러나, BCl_3 와 같은 강력한 에칭제를 사용하면 챔버가 알루미늄, 예컨대 Al6061-T6로 가장 경제적으로 제조할 수 있는 문제가 발생된다. 근본적인 문제점은 알루미늄 용체를 가지며 알루미늄을 에칭하기 위해 사용되는 챔버가 챔버 용체의 에칭 및 기판의 알루미늄 부분의 에칭을 균형 있게 이루어야만 한다는 점이다. 알루미늄 챔버의 물리적인 보전(integrity)은 알루미늄 챔버의 에칭이 웨이퍼 상에 유해하게 떨어져 집적회로의 수율을 감소시키는 알루미늄계 입자를 형성한다는 점과 상당한 관계가 있다. 즉, 알루미늄 에칭을 행하는 플라스마 반응기에서 챔버의 벽은 천천히 알루미늄으로 제조되지 않아야만 한다.

이러한 이유들 때문에, 금속 에칭용 플라스마 반응기의 벽을 에칭 저항성 코팅물로 코팅하는 것이 공지되어 왔다. 스테거(Steger)는 전기전도성 수소화물층의 보호막을 알루미늄벽상에 증착하는 것을 미국특허 출원 제5,268,200호에 개시하였다. 또다른 보다 전형적인 방법은 알루미늄이 알루미늄 용체의 표면을 코팅하는 것이다. 이러한 알루미늄의 표면 코팅은 일반적으로 하층 알루미늄을 양극화함으로써 달성된다. 천연 알루미늄은 급속히 약 2.5nm의 두께로 Al_2O_3 산화물을 형성한다. 그러나, 산화물 두께의 증가는 알루미늄 산화물층의 견고함에 의해 급속하게 제된다. 알루미늄 용체의 전해 양극화는 용이하게 알루미늄의 두께를 25 내지 75 μm 로 증가시킨다. 알루미늄과 알루미늄계 합금의 양극화는 잘 알려져 있다. 전형적으로, 알루미늄 용체는 예컨대 15 부피%의 H_2SO_4 용액의 전해욕에 잠겨지고, 이 알루미늄 용체는 전원의 한 단자에 극음극으로서 연결되고, 반면 전해질에 잠겨진 음극은 다른 단자에 연결된다. 이에 의해, 알루미늄은 직류전류를 인가함으로써 전기적으로 산화된다. 양극화된 부분의 수십 nm의 제 1층은 상대적으로 밀집된 배리어를 제공한다. 그러나, 양극화 두께의 추가적인 증가는 상대적으로 다공성 재료를 형성한다. 다공의 크기는 양극화욕의 온도를 감소시킴으로써 감소될 수 있지만, 양극화의 두께가 두꺼워질수록 알루미늄 산화층 또는 초기 배리어층의 견고함이 불가피하게 약화된다.

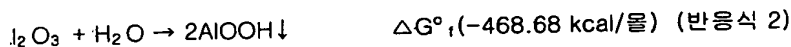
알루미늄을 양극화하는 목적은 플라스마 반응기, 특히 금속 에칭 반응기에서 알루미늄의 사용을 증가시키는데 있다. 근본적인 목적은 알루미늄 기판을 에칭함으로써 형성된 알루미늄계 잔유물의 에칭에 대한 양극화된 알루미늄 챔버벽의 에칭을 감소시키는 것이다. 양극화된 알루미늄이 본적으로 알루미늄으로 구성된 BCl_3 가 알루미늄을 효과적으로 제거하기 위해 사용되기 때문에, 금속 에칭 반응기에서 양극화된 알루미늄벽을 에칭하는 것은 특별한 문제점을 갖는다.

Cl_3 와 Al_2O_3 는 하기 반응식과 같은 발열반응을 한다.

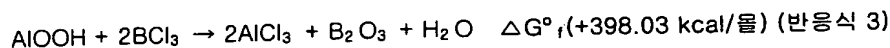


기서, ΔG°_1 는 반응 길스 자유에너지이며, 영시된 값은 100℃에서의 값이다.

재로 양극화된 알루미늄은 상대적으로 가벼우며, 다공성이라는 것을 알 수 있었다. 보다 밀집된 알루미늄층은 아마도 에칭될 알루미늄상의 유물에 대한 에칭에 대해 보다 높은 저항성을 가질 것이며, 더 나아가 진공 챔버내에서 알루미늄의 사용을 어렵게 하는 알루미늄에 흡수된 수소를 감소시킬 것이다. 양극화층의 질을 개선시키기 위한 많은 시도가 있었다. 이러한 시도 중 하나는 양극화 공정에서 고온의 탈이온수를 사용하여 보우마이트(boehmite, AlOOH)로 양극화층을 밀봉하는 것으로서, 보우마이트는 하기 반응식에 따라 형성된다



보우마이트는 BCl_3 의 존재하에서 화학적으로 안정하며, 하기 반응식으로 표현된다.



그러나, 보우마이트는 경질 재료가 아니며, 탈수화에 의해 불안정하다. 상기 반응은 양극화된 알루미늄의 다공을 메우기 위해 유용한 반면, 양극화를 행한 후 고온 탈이온수에 의한 밀봉은 현재로서는 불충분하다.

따라서, 최근에는 침식방지코팅을 위해 고밀도 플라즈마를 사용하는 플라즈마 에칭 반응기의 도입이 강하게 요구되고 되었다. 고밀도 플라즈마(HDP) 반응기가 최근에 다수의 공정용으로 개발되었다. 일반적으로, 고밀도 플라즈마는 10^{11} cm^{-3} 을 초과하는 이온화된 플라즈마 밀도를 갖는다. HDP 금속 에칭 반응기의 한 예로는 미국 캘리포니아주 산타 클라라에 위치한 어플라이드 머티리얼사(Applied Material, Inc)로부터 사용된다. 디커플드 플라즈마 소스(Decoupled Plasma Source, DPS) 금속 에칭 챔버가 있다. 상기 DPS 반응기 챔버의 초기 버전이 텡맨(Tepman)에 의해 1994년 8월 23일자로 출원된 미국특허 출원 제 08/296,043호에 개시되어 있으며, 본 명세서에서는 참조하였다. 이에 대응하여, 유럽에 의해 1994년 8월 23일자로 출원된 미국특허 출원 제 08/296,043호에 개시되어 있다. 상기 DPS 반응기의 기계적인 구조는 상업용 버전에 따라 다소 변화되어 왔다.

상업용 DPS 챔버의 개략적인 형태는 도 1의 단면도에 도시되어 있다. 상부 메인공정 격벽실(10)은 곡선형 세라믹 돔(12)과, 세라믹 돔(12)을 밀봉하는 상부 하우징(14)과, 상부 하우징(14)의 내부 연장 환형 선반(18)과 결합하고 상기 환형 선반내에 밀봉되도록 수직으로 이동가능한 축받이 벽(16)에 의해 형성되어 있다. 상부 하우징(14)은 하부 하우징(20) 상에서 밀봉되어 있으며, 벨로즈(22)는 하부 하우징(20)의 바닥부에 밀봉되어 있으며, 또한 축받이 벽(16)으로부터 하방으로 연장하는 스템(stem, 24)에 밀봉되어 있다. 돔(12)의 중앙부에는 전극(19)이 형성될 수 있다. 하부 격벽실(26)은 일반적으로 하부 하우징(20)의 벽들과 환형 선반(18)의 하부 에지에 의해 형성된다. 플라즈마 공정을 행하는 동안, 이동가능한 축받이 벽(16)은 상부 하우징(14)의 환형 선반(18)과 결합하고 이 환형 선반을 밀봉함으로써, 하부 격벽실(26)로부터 상부 격벽실(10)을 밀봉하게 된다.

스스템(24) 하부에 연결된 수직 작동기(28)는 축받이 벽(16)을 환형 션프(18)와 탈착가능하도록 이동시킬 수 있다. 수직 작동기(28)가 축받이 벽(16)의 상부면에 웨이퍼를 수용하기 위해 축받이 벽(16)을 하향 이동시킬 때, 도시되지 않은 로봇 블레이드는 하부 하우징(20)내의 로드록 슬릿(load lock slit, 32)과 도시되지 않은 슬릿 밸브를 통해 웨이퍼(30)를 하부 격벽실로 이동시킬 수 있다. 축받이 벽(16)은 전형적으로 정전기적 척(electrostatic chuck)을 구비하며, 이 척에 인가된 전기적 신호에 의해 발생된 정전기력에 의해 웨이퍼(30)를 선택적으로 고정시킨다. 상기 웨이퍼가 축받이 벽(16)상에 증착된 후에, 수직 작동기(28)는 축받이 벽(16)을 상승시켜 상부 격벽실(10)을 밀봉하며, 상부 격벽실(10)내에 웨이퍼가 위치하도록 한다.

상부 하우징(14)은 또한 일체형 펌핑 스택(stack, 40)에 연결되는 터보 포트(turbo port, 38)를 포함한다. 하부 격벽실(26)이 상부 격벽실(10)에 개방될 때, 상기 펌핑 스택(40)의 바닥부와 결합하는 진공 펌핑 시스템(42)은 하부 격벽실(26) 뿐만 아니라 상부 격벽실(10)을 펌핑한다. 펌핑 스택(40) 위의 상부 하우징(14)에 고정된 포핏 밸브(poppet valve, 44)는 진공 펌핑 시스템(42)으로부터 상부 격벽실(10)을 선택적으로 분리시킨다.

전형적으로 BCl_3 를 포함하는 알루미늄 에칭용 공정 가스는 복수개, 일반적으로 4개의 가스 노즐(도시않됨)을 통해 밀봉된 상부 격벽실(10)로 도입되며, 상기 가스 노즐은 상부 하우징(14)의 정상부 부근에서 상부 하우징(14)을 관통하는 각각의 가스 오리피스(46)의 내부 단부에 방사형으로 고정되어 있다. 고주파 전력이 곡선형 돔(12) 주위를 둘러싼 유도 코일(48)에 인가되어, 상부 격벽실(10)에 공정 가스의 고밀도 플라즈마가 형성된다. 고주파 전력은 또한 축받이 벽(16)과 곡선형 돔(12)에 고정된 카운터 전극에 인가되어, 원하는 웨이퍼 에칭이 행해지도록 플라즈마를 바이어스시킨다.

도 2의 사시도에 보다 상세하게 도시된 상부 하우징(14)는 상대적으로 형성하기 어려운 부분을 갖는 크고 복잡한 형태의 부품이다. 상기 상부 하우징이 알루미늄 합금으로 형성될 수 있다면, 그의 형태가 복잡하더라도 제조비를 낮출 수 있으며, 양극화가 습식 공정이기 때문에 상대적으로 용이하게 양극화될 수 있다.

하지만, 고밀도 BCl_3 플라즈마의 사용은 양극화된 알루미늄의 챔버벽에 대한 문제점을 증가시킨다는 점을 알아내었다. 가스 분사기와 터보 포트(38)의 상부 주위의 챔버벽의 둘레 밴드에서의 알루미늄 에칭율이 상대적으로 높음을 알 수 있었다. 알루미늄 에칭은 이 밴드에서 너무 강하기 때문에, 양극화된 부분은 일주일간 지속적으로 사용할 때에는 여러 부분이 침식하게 된다. 이 시점에서, 챔버의 주요부분은 교체되어야 한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

출원의 발명자들은 DPS 챔버내의 돔(12)의 내측과, 터보 포트(38) 부근의 챔버벽(14)상에서와, 도시되지는 않았지만 질화알루미늄 가상 웨이퍼(30)가 놓인 축받이 벽(16)상의 다양한 위치에서 양극화된 알루미늄의 쿠편(49, 도 3에 도시됨)에 대한 정량적인 침식율을 결정하는 시도를 행하였다. 상기 챔버는 BCl_3 , Cl_2 , 및 Ar을 포함하는 표준 상업용 가스로 360분동안 작동되었으며, 이때 고주파 전력은 240분동안 인가되었다. 도면상에 도시된 숫자들은 시간당 mils의 단위를 갖는 양극화된 부분의 침식율을 나타낸다. 최대 침식은 터보 포트(38)에 인접한 챔버벽의 상부에서 발생하였으며, 그 부분에서의 양극화된 부분의 침식율은 시간당 3.3 mils로 측정되었는데, 이는 수용할 수 없을 만큼의 높은 침식율이다.

고밀도 BCl_3 플라즈마에서의 알루미늄 에칭율은 에칭공정 가스내에 소정의 질소를 포함시킴으로써 감소시킬 수 있음을 알아내었다. 일련의 시험에서는 고밀도 플라즈마 반응기내에 약 90sccm의 Cl_2 , 약 90sccm의 BCl_3 , 약 40sccm의 Ar의 조성을 갖는 유동 가스를 사용하였다. 어떠한 질소도 사용하지 않았을 때에는 양극화된 부분의 침식율이 0.87 내지 1.4 mils/시간으로 증가하였지만, 5 내지 20sccm의 질소를 첨가하였을 때에는 상기 침식율이 76 내지 130 nm/시간으로 감소되었다.

그렇지만, 에칭 가스에 질소를 첨가하는 것은 두가지 이상의 이유 때문에 바람직하지 못하다. 비에칭을 목적으로 소정의 가스를 첨가하는 것은 최적의 에칭 공정을 행하기 어렵게 한다. 양호하게 상용되는 공정에서는 에칭의 균일성과 반복성을 보장하기 위해 압력, 온도, 가스 유동 등에 대해 폭넓은 영역을 요구한다. 보다 복잡한 가스는 공정 영역을 거의 불가피하게 감소시킨다. 더욱이 염소계 에칭공정에서는, 질소가 챔버벽상에서의 증착을 강화시키는 것을 알아내었다. 상기 강화된 증착물은 수작업에 의해 주기적으로 제거되어야 한다. 이러한 세정작업은 수율을 감소시키고, 작업시간을 요구하며, 그 자체로 챔버내에 입자를 발생시킬 수도 있다.

플라즈마 에칭 반응기내에서의 챔버 침식은 진부한 문제이며, 새롭게 개선된 재료를 개발하기 위해 많은 노력을 해오고 있다. 그렇지만, 종래에 이용가능한 재료들은 고밀도 BCl_3 및 Cl_2 플라즈마 분위기에서 수용할 수 없이 높은 침식율을 나타냄을 알아내었다. 상기한 양극화 시험에 사용된 동일한 조건하에서 상이한 재료의 여러 쿠폰을 시험하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었으며, 여기서 중량 손실은 표준 크기의 쿠폰에 대해 측정된 것이다.

표 1]

재 료	제 조 자	중량손실 (%)
알루미나 형태 1	A	0.112
알루미나 형태 2	A	0.256
알루미나	B	0.262
티타니아	C	0.373
탄화규소	D	0.239
개선된 탄화규소	D	0.278
사파이어		0.393

이들 결과들은 챔버벽을 보호하는 표준 기술들이 진보된 금속 에칭기에 적절하지 못함을 보여준다.

따라서, 본 발명의 목적은 플라즈마 반응기내의 벽과 다른 요소에 적용할 내구성 재료를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 있어서, 플라즈마 반응기내의 벽 또는 다른 요소는 플라즈마와 접촉하는 탄화붕소, 바람직하게는 주로 B_4C 로 제조된 표면부를 가진다. 탄화붕소는 벌크재이거나 전체 부재상에 코팅된 표면층일 수도 있다. 상기 탄화붕소는 유리하게 열적으로 분사된다.

탄화붕소로 코팅된 표면은 플라즈마 에칭 반응기내의 벽에 특히 유용하며, 삼염화붕소는 알루미늄계 재료용 에칭제로서 사용되며, 플라즈마 밀도가 높아질수록 그 유용성이 증가하고 있다.

침식율은 챔버내의 위치에 강하게 의존하기 때문에, 다양한 위치에서 측정되어야만 한다.

침식율의 상이성에 때문에, 탄화붕소로 코팅된 부분과 탄화붕소 벌크형 요소는 최고의 침식율을 나타내는 지점에 선택적으로 사용될 수 있다.

탄화붕소는 바람직하게는 천연 산화물을 제외한 노출된 알루미늄 표면상에 열적으로 분사된다. 그럼에도 불구하고, 만일 하부 알루미늄이 양극화되기 전에 조도처리된다면, 탄화붕소는 양극화층상에 효과적으로 분사될 수 있다. 양극화된 부분이 분사코팅으로 제거되는 경우, 탄화붕소는 노출된 알루미늄과 양극화된 좁은 둘레부 모두에 분사되기 때문에, 전이물을 둘러싼 하부 알루미늄의 밴드는 바람직하게는 양극화 이전에 조도처리된다.

출원의 발명자들은 탄화붕소, 특히 B_4C 가 고밀도 BCl_3 플라즈마에 저항성을 가지고 있음을 알아내었다. 탄화붕소는 반도체 산업 이외의 분야에서 잘 공지된 재료이다. 샤퍼(Shaffer)는 공학재료 핸드북 4권 탄화물의 공학적 성질(Engineering Properties of Carbides, 1991년 머튼스 인포메이션 소사이어티(Materials Information Society)에서 발행된 세라믹과 유리의 804-807,843,844 페이지에서 상기 탄화붕소를 설명하고 있다. 상기 재료는 연마제 및 핵반응기내의 열중성자용 감속제로서 폭넓게 이용되고 있다. 화학양론적으로 B_4C 는 21.72 중량%의 탄소를 함유한다. 가장 상용되는 탄화붕소는 B_4C 와 흑연성 탄소의 복합물이라고 샤퍼는 명시하고 있다. B_4C 의 붕소 부유층에서는, 화학양론적 B_{13}C_2 (탄소 14.6 중량%)가 관찰되었다. 비화학양론 상은 탄소 부유층에서 관찰되었다. 붕소-탄소 상태도에서, 30 중량%의 탄소는 약 2160°C에 12 중량%의 탄소는 약 1900°C에서 공정점을 갖는 것을 알 수 있다. 이들 온도 아래에서는 어떠한 액상도 존재하지 않으며, B_4C 의 용융점은 450°C로 주어진다. 이러한 다양한 조성들은 탄화붕소 농도의 바람직한 범위가 14 중량% 내지 30 중량%의 탄소로 연장함을 보여주며, 보다 바람직한 범위는 18 중량% 내지 25 중량%의 탄소로 연장함을 보여준다. B_4C 의 열팽창계수는 약 $5.54 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 이다. B_4C 의 열전도도는 반도체인 공정에서 요구하는 28 내지 80W/m·K이며, B_4C 의 상온에서의 전기전도도는 0.1 내지 10 옴-cm이다. 소정의 에칭공정에서 요구되는 B_4C 의 낮은 전기전도도는 전기적으로 접지되거나 바이어스될 챔버벽을 탄화붕소로 제조할 수 있도록 한다.

B_4C 및 SiC 는 공유결합 탄화물로 알려져 있으며, B_4C 는 능면형(rhombohedral) 결정구조로 형성된다. Ti, Sr, Nb, Ta, Mo, W, Fe, Co 및 Ni를 포함하는 다른 통상의 탄화물은 침입형 탄화물이다. 공유결합 탄화물은 우수한 열적, 화학적 안정성을 가지며, 우수한 경도를 가진다.

탄화붕소는 적어도 3가지 형태로 상용되며, 소결 또는 고온가압, 열분사, 화학기상증착, 및 전한 코팅에 유용하다.

온가압은 소결의 변형이기 때문에, 두 공정은 함께 기술할 것이다. B_4C 의 소결은 진보된 기술이다. 예컨대, 타니, 샤퍼, 이비드(ibid)에 의해 출원된 미국특허 제 5,081,077호를 참조한다. 소결은 탄화붕소 분말을 덩어리로 응축하는 것이며, 분말의 조성은 소결체의 조성을 결정한다. B_4C 분말은 미국 캘리포니아주 산테 페 스프링에 위치한 하드페이스 얼로이사(Hardface Alloy, Inc)로부터 상용되고 있다. 이러한 B_4C 의 개선된 형태는 최고의 불순물 준위가 실리콘에 대해 2000ppm, 철에 대해 500ppm, 알루미늄에 대해 270ppm, 및 마그네슘에 대해 48ppm인 것을 특징으로 하는 불순물 준위를 갖는다. 소결 형태의 B_4C 를 상업적으로 공급하는 공급자로서는 미국 캘리포니아주 오렌지 카운티에 위치한 세라다이네(Ceradyne, Inc)가 있다.

소결은 최상의 챔버 요소를 포함하는 다소는 복잡한 형태의 물체를 형성할 수 있다. 그렇지만, 압력하에서 소결 B_4C

C는 다소는 간단한 형태로 형성하고, 내구성을 부여하기 위해 소결체를 기계가공하는 것이 바람직하다. 도 1 및 도 2에 도시된 상부 하우징(14)의 단지 일부만이 상당히 알루미늄 양극화 침식됨을 알고 있다. 따라서, 수직하게 끝이 잘려진 상부 하우징(14)과 세라믹 동(12)사이의 도 4에 도시된 스페이서 링(50)을 설치하여 터보 포트(38) 위의 상부 하우징(14)을 개별적으로 형성하는 것이 바람직하며, 상기 세 부재 사이는 진공 밀봉되어야 한다. 만일 필한다면, 가스 오리피스(52)가 링(50)내에 형성될 수도 있지만, 만일 재워치가 공정을 열악하게 하지 않고 양극화된 상부 하우징내로 침식이 이동되지 않는다면, 이들 오리피스들은 알루미늄 상부 하우징(14)이 용이하게 기계가공될 수 있도록 이동되는 것이 바람직하다.

온가압된 B₄C 스페이서 링은 도 1의 챔버에 대해 적절한 치수로 제조된다. 상기 스페이서 링은 어떠한 노즐구멍도 형성되어 있지 않지만, 다이나믹형 팁 공구로 O-링 그루브가 환형 단부면 중 하나에 가공된다.

산화층 표면은 형성하는 두 번째 방법은 이미 원하는 형태로 형성된 기판상에 산화층을 상대적으로 얇은 층으로 열분사하는 것이다.

열분사는 복수의 독특한 공정을 포함하는 다소는 일반적인 형태로서, 이는 파블로브스키(Pawlowski)가 쓴 열분사 코팅 과학과 공학(The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings)(Wiley출판사, 1995년)의 28-52 페이지에 기술되어 있다. 대부분의 방법들은 산화층, 바람직하게는 고순도 B₄C 인 경우에 원하는 최종 형상을 갖는 분말을 사용한다.

열 분사에서, 분말은 연소성 가스와 혼합되어, 코팅될 기판을 향해 고온의 화염가스를 통해 고속으로 분사된다. 상기 분말은 용융상태로 기판에 도달하게 된다. 고속 산소 분사에서, 상기 분말은 정화 연료 경로에 혼합된다.

플라즈마 분사에서, 분말은 두 전극사이에서 고속으로 통과하는 불활성가스의 경로에 혼합된다. 전기적으로 바이어스된 전극은 매우 높은 온도에서 상기 가스의 플라즈마(가스 방출)를 형성한다. 플라즈마 가열된 가스와 용융된 분말은 코팅될 기판으로 이동한다. 진공 플라즈마 분사에서, 분말은 진공상태에서 기판을 향해 진행되는 플라즈마 비임에 혼합된다. 플라즈마 분사는 미국 오하이오주 데이튼에 위치한 에이피에스 거트리얼스사(APS Materials, Inc)로부터 유용하게 제공된다.

폭발식 총 분사에서, 분말과 연소성 가스는 총통과 유사한 형태의 통의 폐쇄단부내에 장입되고, 정화 플러그가 상기 가스를 정화시키고, 폭발 가스가 배출되고, 혼합된 용융 분말이 기판을 향해 상기 통의 개방단부 밖으로 방출된다. 폭발식 총 분사는 미국 인디애나주 인디애나폴리스에 위치한 프락스어 에스,티사(Praxair S.T, Inc)의 D-gunTM 코팅물이 유용된다.

다른 종류의 열분사 공정은 상기한 공정과 마찬가지로, 거의 임의로 정해진 조성의 분말이 고온 가스경로에서 그의 용융점 위로 가열된다. 고속 가스경로의 산출물과 용융 분말은 코팅될 기판을 때리게 되며, 용융 분말이 기판에 접촉하면서 응고되어 분말재의 코팅이 형성된다.

여러 형태의 열분사를 경제적으로 수행할 수 있다. 그렇지만, 일반적으로 열분사는 상대적으로 큰 분사총이나 적어도 권총 크기의 분사총을 요하며, 분사각은 코팅될 표면에 거의 수직이어야 하며, 소정의 공정에서는 여입사각(餘入射角)보다 커야 한다. 결과적으로, 적절한 크기를 가지면서 복잡한 형태의 코팅은 문제점을 야기시킨다. 예컨대, 도 1 및 도 2의 상부 하우징(14)내의 터보 포트(38) 또는 펌프 스택(40) 내측을 코팅하는 것은 매우 난해하다.

그러나, 상기 터보 포트 위의 내부 원통형 표면상의 환형 밴드만이 심각하게 침식되는 것을 알고 있다. 이러한 사실을 기초로 하여, 양극화된 알루미늄과 산화층의 혼합물로 내부 코팅된 알루미늄 상부 하우징을 제조하여 시험하였다. 도 3에 도시된 바와 같이, 챔버 내에서의 침식 또는 다른 영향을 측정하기 위해 시편을 폭넓게 분포시켜 수득한 데이터는 이 진보된 시험절차의 유용성을 증명한다.

상부 림에 형성된 O-링 그루브(53)를 갖는 알루미늄 상부 하우징(14)의 일부가 도 5의 단면도에 도시되어 있다. 상부 하우징(14)은 약 75 μ m의 두께의 표준 양극화층(54)으로 상부 림을 제외한 모든 측부가 양극화되며, 양극화 후에 탈이온수욕에서 밀봉된다. 상부 림에서, O-링 그루브(53)가 형성되는 동안, 상기 양극화된 부분은 O-링 그루브(53)에서 기계가공되어 제거된다. 또한, 한측부에서 양극화된 부분이 제거되고 니켈도(55)로 교체되어, 챔버 부품들 사이에서 전기적인 접촉을 제공한다.

그러나, 종래의 평활한 양극화된 알루미늄은 열분사된 산화층에 대해 양호한 베이스를 제공하지 못하며, 산화층은 평활한 알루미늄 표면 위의 양극화된 부분으로부터 벗겨지는 경향이 있다. 이는 알루미늄이 과도하게 딱딱하고, 고속 분사재와 결합하지 않는 성질을 갖는 것을 여겨진다. 산화층은 보다 연하고 산화층과 보다 용이하게 결합하는 알루미늄 원료상에 분사되는 것이 바람직하다. 따라서, 심각하게 침식되는 상부 하우징(14)의 환형 밴드(56)는 층이 제거되는데, 그릿 블라스팅(grit blasting)을 이용하여 상기 밴드(56)내에서의 양극화층(54)을 제거한다. 이때, B₄C는 환형 밴드(56)와 그의 약간 외측으로 열분사되어, 상부 하우징(14)의 알루미늄 위에 B₄C층(58)을 형성한다. 열분사 코팅의 두께는 5 내지 10 mils(125 내지 250 μ m)이며, 이는 하기될 저침식율에 적절한 것으로 여겨진다. 그릿 블라스팅과 열분사 사이에서 노출된 알루미늄은 급속하게 천연 산화물층을 형성하지만, 이는 열분사층(54)에 대해 양호한 베이스를 제공하는 것으로 보여진다.

이 시험 쿠폰을 열분사하였다. 도 6에는 한 쿠폰의 주사 전자 현미경 사진이 도시되어 있으며, 여기서 B₄C는 약 400 μ m의 두께로 Al6061-T6 알루미늄 합금상에 분사된 플라즈마이다. 코팅후에, 상기 쿠폰은 분할되고, 노출된 에지가 연마된다. 알루미늄 기판은 좌측에 도시되어 있으며 그의 표면은 그릿 블라스팅에 의해 50 내지 75 μ m의 표면 조도를 갖는다. 상기 조도는 필수적으로 요구되는 것은 아니지만, 알루미늄 상의 열분사 코팅의 정착력을 증가시킨다. 일반적으로, 상기 조도는 산화층 코팅의 두께보다 작아야 한다. 우측의 재료는 샘플을 분할하는데 사용된 재료이다. 산화층은 산화층의 임자를 제거하는 연마공정의 결과로 알루미늄에서 실질적인 공보형태로 나타나지만, 상기 동공들은 상대적으로 평활한 자유면으로 향하면서 감소된다. 노출된 알루미늄상에 플라즈마 분사된 B₄C의 표면 벗기기 시험은 1000psi(7 $\times 10^6$ Nt/m²) 보다 일정한 벗기기 강도로 행하였다.

그러나, 보다 심각한 문제점이 양극화층(54)의 에지부 상부의 B₄C층(58)의 꼬리부(60)에서 발생한다. B₄C는 양극화된 알루미늄으로부터 벗겨지는 것으로 인지하고 있기 때문에, 꼬리부(60)가 또한 벗겨지는 것은 명백하다고 볼 수 있다. 벗기기 공정은 BCl₃ 가 B₄C로 분해되고, BCl₃이 노출된 알루미늄을 침입하는 것을 허용한다.

그러한 문제점을 해결하기 위해, 챔버벽(14)은 노출된 밴드(56)의 단부를 둘러싸는 밴드(62)내에서 조도처리된다. 조도처리된 밴드(62)는 양극화층(54)과 노출된 밴드(56)사이에서 전이물을 가로질러 연장하는데, 여기서 산화층이 노출된 알루미늄 상에 분사될 것이다. 산화층이 꼬리부(60)를 수용하기 위해, 잔존하는 양극화층(54) 영역의 하부에 실질적인 부분을 포함하여야 한다. 또한 각 가스 노즐 구멍(52) 주위의 다소 작은 환형 밴드가 조도처리되고, B₄

C는 노즐 구멍(52) 주위와 내부로 분사된다. 조도처리 공정은 그릿 블라스트로 행해지며, 조도가 100 내지 30 마이크로인치(2.5 내지 3.8 μm)의 범위에서 효과적임에도 불구하고, 약 100 내지 150 마이크로인치(2.5 내지 7.6)의 마무리 표면을 형성한다. 조도처리 공정이 행해진 알루미늄은 약 60 내지 75 μm 의 두께로 양극화되며, 양극화의 표면은 대응적으로 조도처리된다. 조도처리된 양극화부상에 분사된 B₄C의 벗기기 강도가 증가됨을 시험을 통해 알 수 있다. 조도처리된 노출된 알루미늄을 코팅하는데 있어서, 상기 시험의 결과는 한정된 두께의 일체적인 층이 조도처리된 알루미늄에 형성되는 한, 보다 많은 조도처리가 효과적임을 보여준다.

알루미늄 상부 하우징(14)은 도 2의 사시도에 도시된 일반적인 구조로 제조된다. 점각 영역(58)은 B₄C 분사 코팅 영역을 나타낸다.

양극화된 알루미늄에 분사 코팅된 탄화붕소의 특성을 설명하기 위해 시험 쿠폰을 제조한다. 도 7의 현미경 사진에서, 좌측에는 조도처리된 알루미늄 합금 기판이 도시되어 있으며, 기판상에는 약 25 μm 정도의 두께로 양극화되어 있다. 상기 기판의 조도는 양극화를 통해 증대한다. 이때, B₄C층이 양극화된 부분에 225 μm 의 두께로 플라즈마 분사된다. 그의 표면은 양극화된 표면과 비교하여 상대적으로 평활하다. 우측에 도시된 재료는 단지 샘플을 형성하기 위한 재료이다. 도 7에서는 명확하게 나타나지 않았지만, B₄C의 실질적인 동공 분포는 양극화된 부분의 부근에서 발생된다. 그렇지만, 상기 동공 분포는 도 7의 현미경 사진의 5 배율인 도 8에 도시된 바와 같이 B₄C 상부로 진행하면서 감소한다.

선택적인 실시예에 있어서는, 양극화된 어떤 부분도 제거되지 않으며, B₄C가 분사될 챔버벽의 모든 부분은 양극화되기 이전에 조도처리 공정을 행한다. 열분사된 B₄C의 결과물은 양극화된 부분에 적절하게 고착되는 것으로 판명되었다.

양극화된 알루미늄상에 탄화붕소를 선택적으로 증착하는 것은 특히 비용을 절감시킬 수 있다. 상대적으로 고비용의 열분사는 종래의 분사층이 이리하게 접근할 수 있는 상대적으로 작은 영역에서만 행해질 필요가 있다.

조도처리된 바와 같이, 탄화붕소는 이전에는 결코 알루미늄상에 증착되지 않았다.

탄화붕소를 형성하는 세번째 방법은 화학기상증착법(CVD)으로 탄화붕소를 증착하는 것이다. 열증착에 의한 B₄C막의 증착은 스티튼(Stinton)에 의해 기술된 American Ceramics Society Bulletin, 의 제 67권 화학증착기술에 의한 진보된 세라믹스(Advanced Ceramics by Chemical Deposition Techniques)의 1988년도 제 2판의 350-355 페이지에 기술되어 있다. 가스성 전구체는 BCl₃, CH₄, 및 H₂이며, 열증착온도는 200 내지 1400℃이다. 열 CVD 탄화붕소 코팅의 상업적 공급업체는 미국 캘리포니아주 로스엔젤레스에 위치한 울트라메트사(Ultramet, Inc)가 있다. 플라즈마 강화 CVD 공정에 의해, 다른 종류의 재료에 탄화붕소를 증착하는 것이 가능하다. 탄화붕소의 플라즈마 강화 CVD 공정에 사용되는 공지된 전구체로는 B₂H₆와 CH₄가 있다. 플라즈마 CVD는 보다 낮은 용융점을 갖는 기판을 사용할 수 있도록 한다. B₄C의 전구체로서 BCl₃를 사용하는 것은 B₄C가 BCl₃에 의해 에칭되지 않음을 보여준다. 더욱이, 전형적으로 200 내지 300℃를 초과하지 않는 플라즈마 에칭 반경의 작동 온도에 대한 상승된 CVD 온도는 B₄C가 안정하게 잔존하는 것을 보여준다.

B₄C의 CVD막은 흑연 쿠폰 상에서 열적으로 성장한다. 이중 하나의 SEM 현미경 사진이 도 9에 도시되어 있다. 흑연 기판은 좌측에 도시되어 있다. B₄C는 약 180 μm 의 두께로 CVD 증착된다. 우측의 재료는 단지 형성용 재료이다. 상기 현미경 사진에는 CVD 탄화붕소가 상대적으로 평탄한 흑연 기판임에도 불구하고 약 30 μm 의 표면 굴곡을 갖는 울퉁불퉁한 표면을 가지고 있음을 나타내고 있다. 따라서, 600-그릿 탄화규소 연마지로 상기 CVD B₄C막을 연마하여 보다 평활한 표면을 형성하는 것이 유리하다. 이에 의해, 플라즈마 반응기 내측의 B₄C층은 통상적인 챔버 세정시에 용이하게 세정될 수 있다. CVD 탄화붕소의 공정이 보다 진보됨에 따라, 상기 울퉁불퉁한 부분들이 감소되거나 제거될 것으로 기대된다.

탄화붕소 표면을 형성하는 네 번째 방법은 표면 전환법으로서, 이는 하부 기판이 가스 또는 액체 반응물과 반응하여 기판상에 코팅된 탄화붕소를 형성하는 것이다. 예컨대, B₂O₃는 흑연 기판과 반응하여 탄화붕소를 형성한다. 이러한 코팅 공정의 일반적인 형태는 미국특허출원 제 5,253,324호에 개시되어 있다. 전환 코팅공정을 상업적으로 제공하는 업체로는 일본 도쿄에 위치한 히타치 케미컬사(Hitachi Chemical, Inc)가 있다.

발명의 실시예와 비교예에서 복수의 쿠폰을 준비하여, BCl₃, Cl₂, 및 Ar의 동일한 플라즈마 에칭을 4시간동안 행한다. 챔버 코팅에 대한 데이터를 또한 포함시킨다. 상기 샘플들에서 측정된 최대 침식율을 표 2에 나타내었다.

표 2]

재 료	형 태	최대침식율 ($\mu\text{m/hr}$)
B ₄ C	벌 크	0.025
B ₄ C	챔버벽상에 플라즈마 분사된 93%-순수 B ₄ C	0.025
B ₄ C	챔버벽상에 플라즈마 분사된 99.7%-순수 B ₄ C	0.025
B ₄ C	알루미늄 쿠폰상에 폭발식 총분사(D-gun)	0.025
B ₄ C	흑연 쿠폰상에 CVD증착	0.025
ZrO ₂	알루미늄상에 폭발식 총분사 (D-gun)	0.38
조도처리된 부분	탈이온수로 밀봉	2.84
조도처리된 부분	C-276합금	1.78
Al ₂ O ₃	알루미늄상에 플라즈마 분사	0.84
Al ₂ O ₃	폭발식 총분사(D-gun)	1.91
Al ₂ O ₃	에스디-총분사(SD-gun)	0.86
Al ₂ O ₃	양극처리된 부분상에 에스디-총분사(SD-gun)	2.18

이 표에서 알 수 있는 바와 같이, B_4C 는 종래 재료와 비교하여 상당량의 침식율이 감소되었음을 알 수 있다. $0.025\mu\text{m/hr}$ 미만의 침식율은 현상의 실험장치로는 측정할 수 없다. 이러한 침식율에서 $250\mu\text{m}$ 의 B_4C 분사코팅의 최소 파괴수명시간은 10000시간 정도이다.

C 의 많은 침식저항성을 분할하기 위해 등장한 선택적인 재료가 질화규소이다. 초기 쿠폰 침식 시험에서는 BCl_3 고밀도 플라즈마에서 두 재소에 대해 거의 동일한 에칭율을 보여준다. 질화규소는 벌크와 코팅물에 대해 유용하다. 벌크 질화규소는 소결에 의해 형성될 수 있다. 질화규소막은 반도체 집적회로에 폭넓게 사용되며, 열CVD 나 플라즈마 강화 CVD에 의한 증착은 매우 진보된 기술이다. 선택적으로, 질화규소막은 기판 공정들에 의해 열적으로 분사될 수 있다. 따라서, 질화규소는 본 명세서에 기술된 모든 사용예에서 탄화붕소를 대체하여 유리하게 사용될 수 있다. 탄화붕소에 비해 질화규소가 가지는 단점은 질화규소의 전기전도도가 알루미늄의 전기전도도에 비해 매우 높다는 점이다. 따라서, Si_3N_4 의 챔버벽은 전기적으로 조절될 수 없다.

공 챔버의 내측을 코팅하는데 있어서 중요하게 고려해야 할 것은 흡수되는 수분의 양이다. 반도체 공정에 사용되는 플라즈마 반응기는 청결하게 유지되어야 하며, 따라서 주기적으로 세정되어야 한다. 만일 상기 벽을 세정하는데 다량의 물을 사용한다면, 원하는 층을 진공상태로 전환하기 위해서는 수시간의 배수작업을 해야할 수도 있다. 소결 및 플라즈마 분사된 쿠폰에 대해 일련의 실험을 행한다. 상기 쿠폰을 1시간동안 물속에서 가열하고, 3시간동안 공기중에서 130°C 로 가열하며, 형성될 수도 있는 화이트 증착물을 제거하기 위해 다시 세정한다. 이러한 시험과정 이전과 이후의 중량을 비교하고, 표면 영역을 정상화시킨다. 본 발명의 샘플은 0.0009 내지 0.0018g/cm^2 의 표면 수분 흡수율을 보였으며 이는 매우 양호한 것으로 간주된다. 따라서, 습식 세정을 행한 후 B_4C 로 코팅된 챔버는 고진공으로 빠르게 배수될 수 있음을 알 수 있다.

표준 양극화 반응기 챔버를 기초로한 에칭공정을 발전시키기 위해 많은 노력을 행하여 왔다. 만일 양극화된 표면에 대한 탄화붕소의 치환이 상기 공정들에 최소의 영향만을 줄 수 있다면, 본 발명에 따른 탄화붕소 반응기는 급속하게 수용될 것이다. 이러한 이유 때문에, 표준 금속 에칭방식은 종래의 양극화된 챔버와 벽이 플라즈마 분사된 B_4C 로 코팅되어 있으며 림을 갖는 챔버 모두에 사용되었다. 상기 에칭방법은 $12\text{mTorr}(15.96\text{bar})$ 의 챔버압력에서 BCl_3 , Cl_2 , 및 Ar을 포함하였다. 유도 접지된 플라즈마 전력은 약 1500W 이며, 축방이 벽은 145 내지 200W 의 고주파 전력으로 바이어스되었다. 탄화붕소 챔버는 약간 낮은 알루미늄 에칭율과 약간 높은 산화물 에칭율을 나타내었다. 상기 에칭의 균일함은 탄화붕소 챔버에 대해 다소 양호하였다. 노출된 알루미늄 라인의 수직 형태와 평활도는 두 반응기 사이에서 구별되지 않았다. 알루미늄과 광광막 사이의 식각 선택비는 약 5%까지 감소되었다. 양 반응기는 잔유물이 없는 알루미늄 에칭을 형성하였다. 입자 시험에서 탄화붕소 코팅은 입자수를 실질적으로 증가시키지 않는 것으로 판명되었다.

상기와 유사한 공정시험을 양극화된 알루미늄에 걸쳐 B_4C 로 균일하게 코팅된 챔버에서 행하였다. 다시, 단지 최소의 차이만이 관찰되었다.

특히 주요 예들이 금속 에칭 반응기에 대한 알루미늄 챔버를 포함하였지만, 본 발명에서는 그것으로 한정되지 않는다. 여기서 알루미늄계 재료는 알루미늄을 형성하기 위해 양극화될 수 있는 알루미늄 함유 재료를 포함하는 것을 의미한다. 알루미늄계 재료는 실질적으로 천연 알루미늄 뿐만 아니라 알루미늄 합금을 포함한다. 알루미늄 합금은 90 중량% 이상의 알루미늄과 구리나 규소와 같은 추가 성분을 함유하는 재료를 포함하는 것으로 이해된다.

그러나, 탄화붕소는 스테인레스강 및 다른 강들과 같은 재료들 상에 코팅될 수 있다. 흑연은 이미 기판으로서 기술하였다.

탄화붕소는 특히 거친 에칭제이지만, 다른 플라즈마 공정에서는 본 발명에 의해 유리하게 해결될 수 있는 문제점에 당면하게 된다.

특히 본 발명은 챔버벽에 대해 기술되었지만, 플라즈마 반응기의 다른 요소, 예컨대 정전기적 초크, 웨이퍼 클램프, 플라즈마 포커스 링, 노즐 및 공정가스용 분사헤드 또한 본 발명으로부터 유리하게 될 수 있다. 본 발명은 주공정 챔버내로 플라즈마 공급원과 그들의 배관을 분리하는데 적절할 수 있다. 분리된 플라즈마 공급원은 가스가 주챔버로 인입되기 이전에 플라즈마 내로 한 성분 이상의 공정가스를 플라즈마내로 여기시킨다.

발명의 효과

따라서, 본 발명은 플라즈마 공정에서 최소의 영향을 주는 유연한 방법에 의해 침식에 대한 비용적인 문제를 실질적으로 감소시킬 수 있다. 또한, 챔버벽 또는 챔버내의 요소는 플라즈마의 침식특성에도 불구하고 상대적으로 긴 수명이 보장되는 잇점이 있다.

57) 청구의 범위

구항 1.

알루미늄계 기판과,

상기 기판상에 코팅된 탄화붕소층을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합체.

구항 2.

1항에 있어서, 상기 층은 B_4C 를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합체.

구항 3.

1항에 있어서, 상기 층은 B_4C 의 입자들을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합체.

구항 4.

1항에 있어서, 상기 층은 B_4C 와 $B_{13}C_3$ 사이의 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합체.

구항 5.

1항에 있어서, 상기 층은 붕소에 대해 14 내지 30 중량%의 탄소를 함유하는 것을 특징으로 하는 복합체.

구항 6.

1항에 있어서, 상기 층은 붕소에 대해 18 내지 25 중량%의 탄소를 포함하는 것을 특징으로 하는 복합체.

구항 7.

1항에 있어서, 상기 복합체는 상기 기판과 상기 탄화붕소층의 중간부에 양극화층을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 복합체.

구항 8.

7항에 있어서, 상기 양극화층의 하부의 상기 기판은 조도처리된 것을 특징으로 하는 복합체.

구항 9.

1항에 있어서, 상기 복합체는 상기 기판의 일부분 이상을 덮는 양극화층을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 복합체.

구항 10.

9항에 있어서, 상기 양극화층은 상기 기판의 제 1부분 위에만 형성되고, 상기 탄화붕소층은 상기 기판의 다른 제 2부분 위에 형성되는 것을 특징으로 하는 복합체.

구항 11.

10항에 있어서, 상기 탄화붕소층은 상기 기판의 제 2부분과 상기 기판의 다른 제 2부분에 인접한 상기 양극화층의 일부분 모두에 형성되는 것을 특징으로 하는 복합체.

구항 12.

11항에 있어서, 상기 기판의 제 1 및 제 2부분 사이에 전이물을 포함하는 상기 기판의 일부분은 조도처리된 것을 특징으로 하는 복합체.

구항 13.

탄화붕소를 포함하는 표면부를 구비하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 반응기의 요소.

구항 14.

13항에 있어서, 상기 요소는 기판과 상기 탄화붕소가 코팅된 표면을 포함하는 것을 특징으로 하는 요소.

구항 15.

14항에 있어서, 상기 요소는 B_4C 를 포함하는 것을 특징으로 하는 요소.

구항 16.

14항에 있어서, 상기 기판은 알루미늄을 포함하는 것을 특징으로 하는 요소.

구항 17.

14항에 있어서, 상기 기판은 흑연을 포함하는 것을 특징으로 하는 요소.

구항 18.

14항에 있어서, 상기 요소는 소결된 탄화붕소를 포함하는 것을 특징으로 하는 요소.

구항 19.

14항에 있어서, 상기 요소는 벌크 탄화붕소 부재인 것을 특징으로 하는 요소.

구항 20.

1부에 하나 이상의 공정가스용 입구를 가지며, 플라즈마 내로 상기 공정 가스를 여기시키기 위한 에너지를 수용하기에 적합한 진공챔버와,
상기 챔버내에서 상기 플라즈마와 접하며, 탄화붕소를 포함하는 요소를 구비하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 챔버.

구항 21.

20항에 있어서, 상기 요소는 B_4C 를 포함하는 표면부를 가지는 것을 특징으로 하는 플라즈마 챔버

구항 22.

20항에 있어서, 상기 진공챔버의 벽은 상기 요소의 탄화붕소로 구성되는 것을 특징으로 하는 플라즈마 챔버.

구항 23.

20항에 있어서, 상기 요소는 기판과 상기 탄화붕소로 코팅된 표면부를 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 챔버.

구항 24.

20항에 있어서, 상기 요소는 벌크 탄화붕소 부재를 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 챔버.

구항 25.

24항에 있어서, 상기 벌크 탄화붕소 부재는 소결된 탄화붕소를 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 챔버.

구항 26.

20항에 있어서, 상기 플라즈마 공정을 위한 진공챔버내로 선택적으로 삽입될 기판을 지지하는 기판 지지부를 추가로 구비하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 챔버.

구항 27.

코팅된 알루미늄계 부재를 형성하는 방법에 있어서,
알루미늄으로 구성된 기판 상에 탄화붕소를 포함하는 층을 증착하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅된 알루미늄계 부재 형성방법.

구항 28.

구항 27항에 있어서, 상기 기판의 재료는 알루미늄과 알루미늄 합금으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 코팅된 알루미늄계 부재 형성방법.

구항 29.
구항 27항에 있어서, 상기 증착 단계는 상기 기판 위에 상기 층을 형성하기 위한 열분사를 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅된 알루미늄계 부재 형성방법.

구항 30.
구항 27항에 있어서, 상기 방법은 화학기상증착법을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅된 알루미늄계 부재 형성방법.

구항 31.
구항 27항에 있어서, 상기 방법은 표면 전환법을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅된 알루미늄계 부재 형성방법.

구항 32.
구항 27항에 있어서, 상기 방법은 적어도 2.5 μm 의 조도로 상기 표면에 조도처리 공정을 행하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅된 알루미늄계 부재 형성방법.

구항 33.
구항 27항에 있어서, 상기 기판과 상기 층 사이에는 천연 산화알루미늄만이 개재하는 것을 특징으로 하는 코팅된 알루미늄계 부재 형성방법.

구항 34.
구항 27항에 있어서, 상기 방법은 상기 기판을 양극화하여 양극화층을 형성시키는 단계를 추가로 포함하며, 상기 증착단계는 상기 양극화층 상에 상기 산화층을 포함하는 층을 증착하는 단계인 것을 특징으로 하는 코팅된 알루미늄계 부재 형성방법.

구항 35.
구항 34항에 있어서, 상기 방법은 상기 양극화단계 이전에 상기 기판을 조도처리하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅된 알루미늄계 부재 형성방법.

구항 36.
알루미늄계 부재의 적어도 제 1부분을 조도처리하는 단계와,
상기 알루미늄계 부재를 양극화하여 양극화층을 형성하는 단계와,
산화층을 포함하는 층을 증착하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미늄계 기판상에 층을 형성하는 방법.

구항 37.
구항 36항에 있어서, 상기 방법은 상기 제 1부분에 인접한 상기 부재의 제 2부분으로부터 상기 양극화층을 제거하는 단계를 추가로 포함하며, 상기 조도처리된 제 1부분은 상기 제거단계에 의해 남겨진 상기 양극화된 부분 아래로 연장하는 것을 특징으로 하는 알루미늄계 기판상에 층을 형성하는 방법.

구항 38.
산화층을 포함하는 내면을 갖는 플라즈마 반응 챔버를 준비하는 단계와,
상기 플라즈마 반응 챔버내에 처리될 제품을 놓는 단계와,
상기 플라즈마 반응 챔버내로 공정가스를 분사하는 단계와,
상기 플라즈마 반응 챔버내로 전기 에너지를 인가하여 상기 공정 가스의 플라즈마를 형성시킴으로서 상기 제품을 처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 공정방법.

구항 39.
구항 38항에 있어서, 상기 공정가스는 염소를 포함하는 것을 특징으로하는 플라즈마 공정방법.

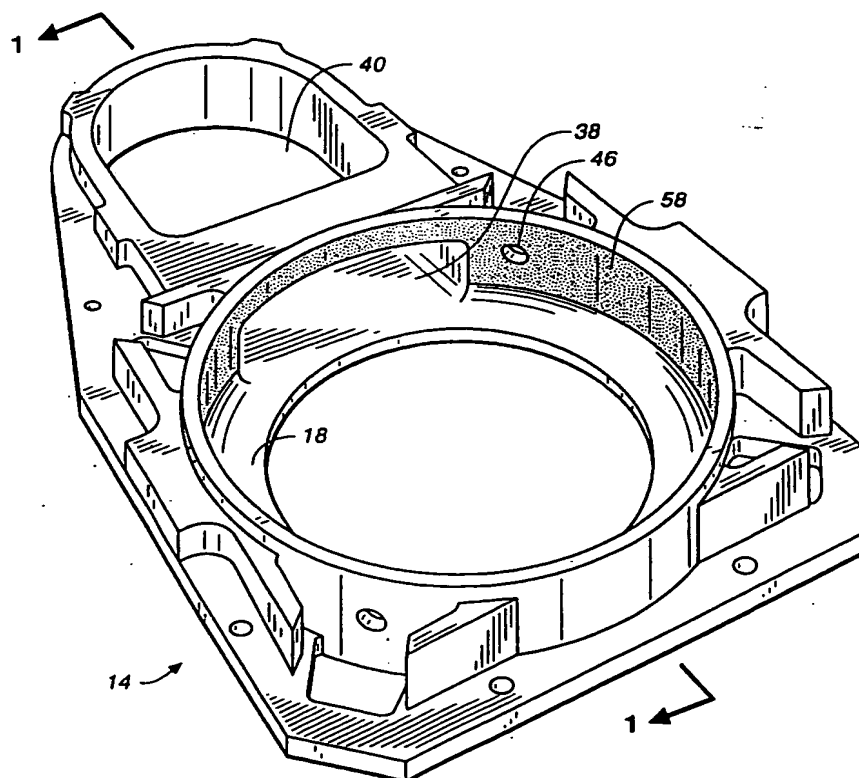
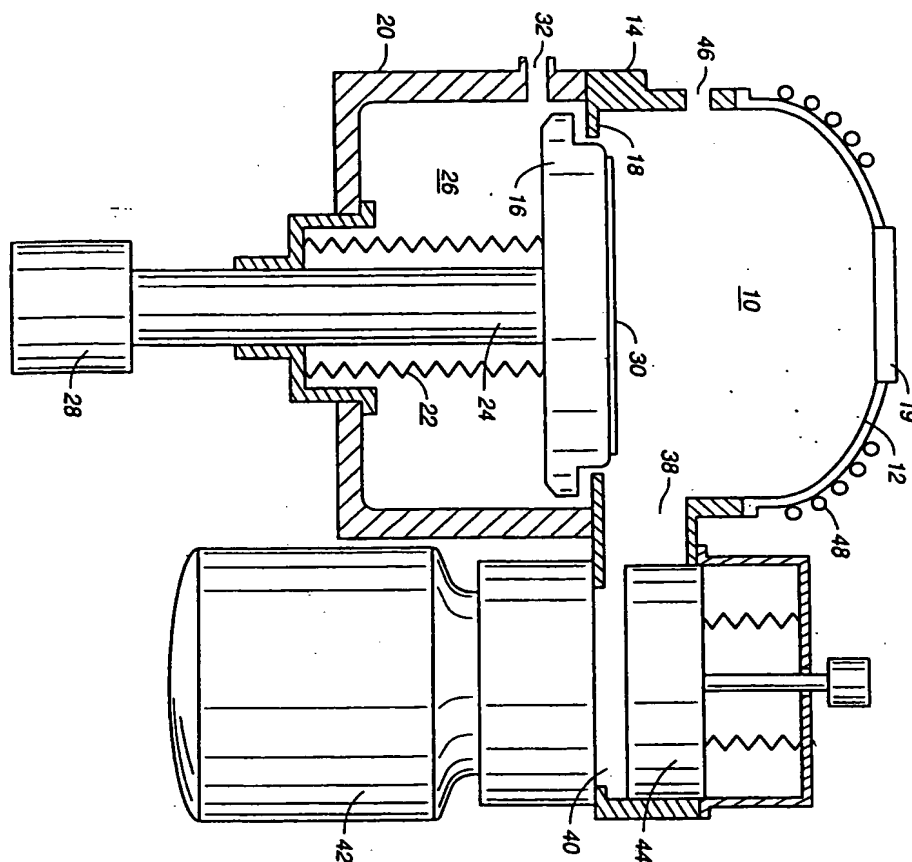
구항 40.
구항 39항에 있어서, 상기 공정가스는 삼염화붕소를 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 공정방법.

구항 41.
구항 38항에 있어서, 상기 내면은 상기 플라즈마와 접촉하며, B_4C 를 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 공정방법.

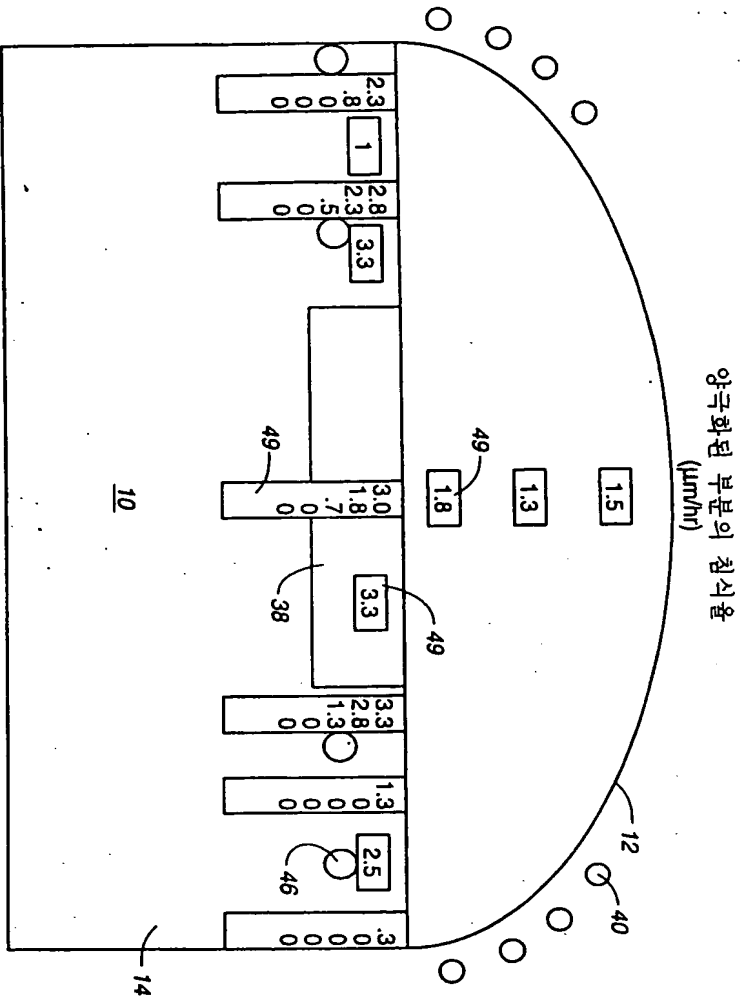
구항 42.
상부에 하나 이상의 공정가스용 입구를 가지며, 플라즈마 내로 상기 공정 가스를 여기시키기 위한 에너지를 수용하기에 적합한 진공챔버와,
상기 챔버내에서 상기 플라즈마와 접하며, 질화규소로 구성되며 챔버의 일부분을 형성하는 요소를 구비하는 특징으로 하는 플라즈마 챔버.

구항 43.
구항 42항에 있어서, 상기 요소는 기판과 상부가 상기 질화규소로 코팅된 표면부를 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 챔버

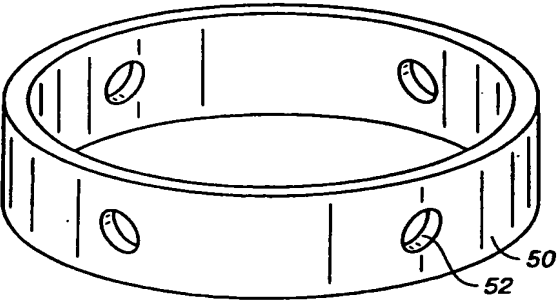
구항 44.
구항 42항에 있어서, 상기 요소는 상기 질화규소의 벌크부를 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 챔버.



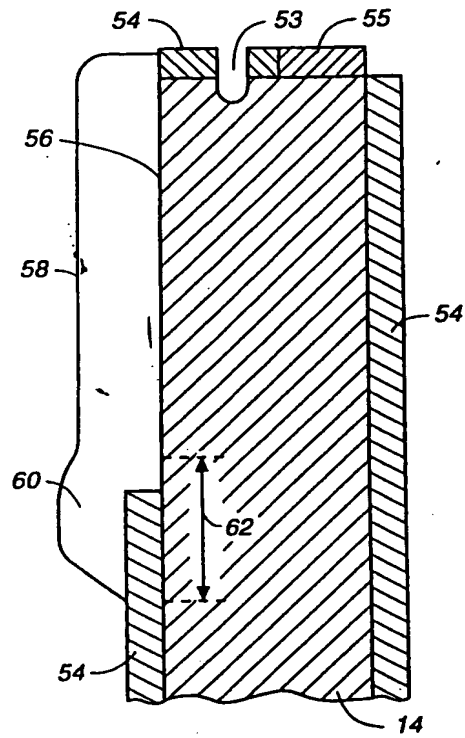
도면 3



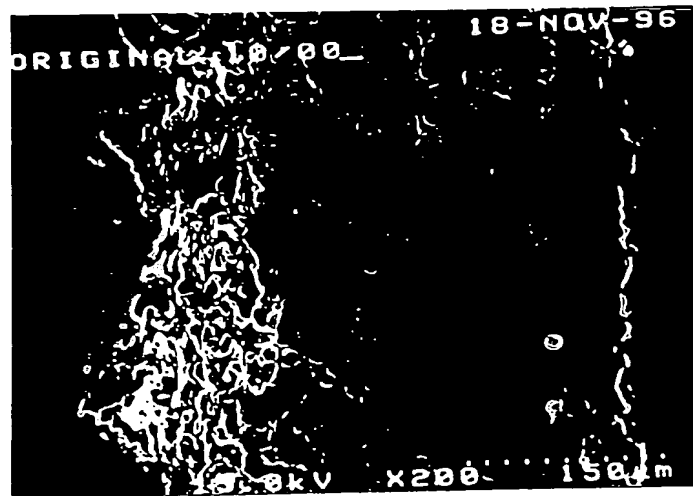
도면 4



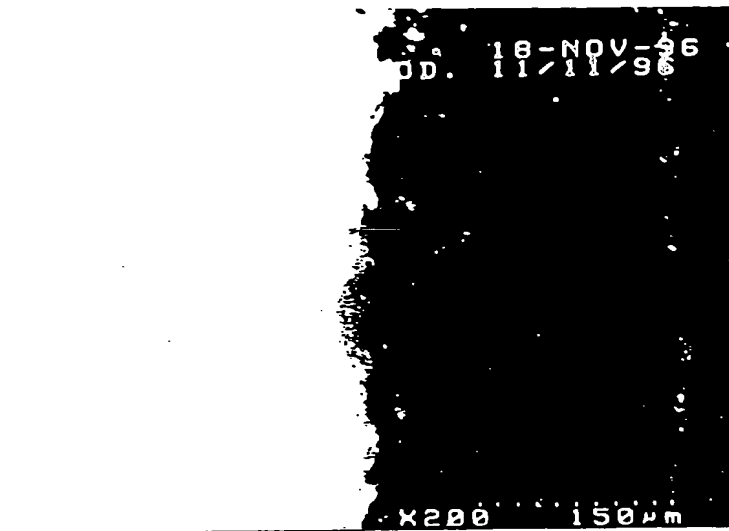
도면 5



도면 6



도면 7



도면 8



도면 9



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.